

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97103901.1

[51] Int. Cl.<sup>6</sup>

C01D 3/06

C01D 5/00 C01B 7/09

C01F 5/30

[43] 公开日 1998 年 7 月 22 日

[11] 公开号 CN 1188076A

[22] 申请日 97.4.10

[71] 申请人 中国石油天然气总公司工程技术研究院  
地址 300451 天津市塘沽区津塘公路40号牛自得

转

[72] 发明人 牛自得 王宗玉 李 臻  
张树群 姚占力

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 一种苦卤综合利用的方法

[57] 摘要

一种苦卤综合利用的方法，通过兑卤、蒸发、保温沉降、光卤石分解、吹溴、制片、高温盐物理法分离、二段转化等工艺环节，将苦卤中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  六种离子全部综合利用，制成硫酸钾、工业盐、溴素、卤片四种产品或一水硫酸镁（或七水硫酸镁）、氯化钾、工业盐、溴素、卤片五种产品，真正实现了苦卤的综合利用。该法能耗低，无“三废”排放，具有明显的经济效益和社会效益。

(BJ)第 1456 号

1. 一种苦卤综合利用的方法, 其特征在于其工艺流程为: 将苦卤和光卤石母液混合兑卤后, 分离出工业盐和混合卤, 混合卤再与光卤石分解液混合 (若用苦卤制取一水硫酸镁还要与硫酸盐滤液混合; 制取七水硫酸镁时, 还要与副生卤混合), 然后进行强制蒸发浓缩, 蒸发至  $127-132^{\circ}\text{C}$  时, 进行在  $100-120^{\circ}\text{C}$  下的保温沉降, 沉降后分离得澄清液和高温盐浆。澄清液经冷却分离后得光卤石和光卤石母液, 将光卤石母液的一部分去兑卤, 其余部分去吹溴制得溴素, 制溴母液蒸发浓缩、制片后得卤片。光卤石用矾母液或矾母液与水的混合物分解分离得氯化钾和光卤石分解液, 光卤石分解液回去蒸发。保温沉降所得高温盐浆过滤后的滤液回保温沉降器, 高温盐滤饼可用于生产硫酸钾、工业盐, 也可用于生产一水硫酸镁 (或七水硫酸镁)、工业盐。生产硫酸钾、工业盐的方法为: 将高温盐滤饼与矾母液混合, 以进行氯化钠和硫酸盐的分离, 分离后的硫酸盐浆料与矾洗液进行一段转化, 得粗软钾镁矾和矾母液, 粗软钾镁矾用钾母液洗涤, 得精软钾镁矾和矾洗液, 精软钾镁矾与氯化钾、水转化得硫酸钾和钾母液。生产一水硫酸镁 (或七水硫酸镁)、工业盐的方法为: 将高温盐滤饼与后工序所产母液混合, 进行氯化钠和硫酸盐的分离, 分离后的硫酸盐浆料进行过滤得硫酸盐滤饼和硫酸盐滤液, 硫酸盐滤饼可用于制取一水硫酸镁或七水硫酸镁, 将硫酸盐滤饼直接干燥得一水硫酸镁 (硫酸盐滤液部分回头蒸发, 部分回头去稀释高温盐滤饼); 将硫酸盐滤饼与水转化, 得七水硫酸镁, 转化液与硫酸盐滤液混合成为副生卤, 副生卤部分回头蒸发, 部分回头去稀释高温盐滤饼。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于苦卤先于光卤石母液混合兑卤析出氯化钠后 [兑卤比为: 苦卤: 光卤石母液 =  $1:0.04 \sim 0.4$  (重量比)], 再和光卤石分解液混合去进行强制蒸发。

3. 根据权利要求 1 和 3 所述的方法, 其特征在于经蒸发浓缩、保温沉降所得高温盐浆在进行物理分离之前先进行过滤, 滤液重新回到保温沉降; 高温盐滤饼先用母液将其稀释, 再采用沉降式离心机

或锥兰离心机进行物理分离。矾母液稀释高温盐滤饼的比例为：高温盐滤饼：矾母液=1:0.1~10(重量比)。

4. 根据权利要求1、3和4所述的方法，其特征在于从高温盐浆料中分离出来硫酸盐浆料，可用于生产硫酸钾，也可以用于生产一水硫酸镁或七水硫酸镁。

5. 根据权利要求1、2、3、4所述的方法，其特征在于若高温盐滤饼用于制取硫酸钾时，用矾母液稀释高温盐滤饼，其比例为：高温盐滤饼：矾母液=1:0.1~10(重量比)；若高温盐滤饼用于制取一水硫酸镁，用硫酸盐滤液稀释高温盐，其比例为硫酸盐浆：硫酸盐滤液=1:0.1~10(重量比)；若高温盐滤饼用于制取七水硫酸镁，再用副生卤稀释高温盐滤饼，其比例为：硫酸盐滤饼：副生卤=1:0.1~10(重量比)。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于苦卤制取硫酸钾时光卤石是用矾母液或矾母液与水的混合物进行分解，配比为光卤石：矾母液(或矾母液与水的混合物)=1:0.8~1.5(重量比)；矾母液与水的混合比为1:0.1~10(重量比)。

## 一种苦卤综合利用的方法

本发明是一种苦卤综合利用的生产方法,特别是一种用苦卤制取硫酸钾、一水硫酸镁或七水硫酸镁的技术。

苦卤是海水浓缩析盐后的母液,除含水外主要含有 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 六种离子。世界上苦卤的资源量很大,但由于缺乏成功的综合利用技术,致使大部分苦卤仍被排入大海,造成资源的浪费和对海域的污染。

在国内,苦卤综合利用的主要方法是生产氯化钾,同时副产卤片(六水氯化镁)和溴素。在这个工艺中,要排出大量的废渣—高温盐(每生产1吨氯化钾,要排出7-10吨高温盐),这种废渣到目前为止只被少数化工厂作为生产元明粉和七水硫酸镁的原料,大部分则做为废物排入大海,又造成资源的浪费和环境的污染。用苦卤生产氯化钾还有一个致命的缺点就是能耗太高(每生产1吨氯化钾,耗煤5-6吨),其结果是氯化钾成本很高,企业无效益。中国专利87103934A,苏联专利998348A以及《海湖盐与化工》杂志1985年第4期56页上分别提出了用苦卤或硫酸盐盐湖卤水生产软钾镁矾或软钾镁矾与氯化钾混合物的方法,这些方法的特点是通过盐田日晒来浓缩苦卤或盐湖卤水,因此适合于土地辽阔、气候干燥的地区,但在沿海地方不适合,因为沿海气候一般达不到通过日晒将苦卤浓缩到钾盐析出的干燥程度。

近年来,我国一些科研院所结合苦卤生产氯化钾工艺,提出了苦卤和氯化钾制取硫酸钾方法,主要有中国专利CN1084492A和CN1077434A。这些专利看似构思巧妙,实际却难以实施。专利CN1084492A存在如下问题:首先是将苦卤蒸发后的蒸发完成液( $130^{\circ}\text{C}$ 左右)冷却至常温( $30^{\circ}\text{C}$ 左右)以分离出光卤石母液,如此大的冷却量在生产中难以实现;其次是将蒸发完成液冷却后形成的混合钾盐与矾洗液转化制取软钾镁矾,由于混合钾盐中含中15%左右的氯化镁,用它制取软钾镁矾的转化率很低;第三是利用浮选法分离高温盐需要添加起泡剂和捕收剂,这些药剂被带入产品中,使产品受到

污染。同时,在生产中使用药剂,对工厂环境造成不良影响,在化工生产中应尽量少用或不用。

中国专利CN1077434A中存在着很多严重缺陷。首先苦卤和盐洗液、光卤石分解液混合后强制蒸发后的蒸发完成液固液比大、固体沉降不清,难于进行固液分离;其次用水分解光卤石,相当于往体系中加入大量的水,增大了能耗;再其次,保温沉降出的高温盐浆料直接用矾母液稀释后用旋流器或震荡筛进行分离,虽也能把氯化钠分离出去,但得到的镁乳固液比较小,且因 $MgSO_4$ 颗粒极细,常温下根本沉不下来,这样镁乳去和氯化钾进行一段转化时,一方面物料周转量极大,另一方面带入了过多的 $MgCl_2$ ,阻碍了一段转化中软钾镁矾的生成,降低了转化率。所以该专利在实际生产中很难实施。

为了克服上述用苦卤或盐湖卤水制取硫酸钾或软钾镁矾需大量土地面积以及使用浮选药剂给产品 and 环境带来污染的缺点,也为了解决专利CN1084492A和CN1077434A中制约其实施的严重缺陷,本发明提供了一种独特而实用的苦卤综合利用的方法,一方面,本发明吸收了国内苦卤生产氯化钾的部分工艺,但比该工艺更完整,且可根据市场情况,灵活调整产品方案,从而能将苦卤中的六种离子全部利用,制成硫酸钾、工业盐、溴素、卤片四种产品或一水硫酸镁(或七水硫酸镁)、氯化钾、工业盐、溴素、卤片五种产品。另一方面,本发明已应用到实际生产中,其工艺的合理性和可行性已成功地显示了,综合测试结果也表明该技术具有显著的经济效益。

本发明的工艺流程(参见附图1、附图2、附图3,其中附图1为苦卤制取硫酸钾、工业盐、溴素、卤片工艺流程图;附图2为制取一水硫酸镁、氯化钾、工业盐、溴素、卤片工艺流程图;附图3为制取七水硫酸镁、氯化钾、工业盐、溴素、卤片工艺流程图)为:

①. 将苦卤和光卤石母液(光卤石母液为后面工序所产,第一次实验时采用人工配制)按一定比例(重量比为1:0.04~0.4)混合即兑卤,搅拌10-30分钟后分离出工业盐得混合卤。

②. 将混合卤和光卤石分解液(光卤石分解液为后面工序所产,第一次实验时人工配制)按一定比例(重量比为4~8:1)混合后进行强制蒸发[若用苦卤生产一水硫酸镁,将混合卤和光卤石分解液及

硫酸镁滤液混合(重量比为1~10:1:0.5~0.05,见附图2);若用苦卤生产七水硫酸镁,将混合卤和光卤石分解液及副生卤(重量比为1~10:1:1~0.1见附图3)混合后进行强制蒸发],使氯化钠和硫酸盐(硫酸盐是指一水硫酸镁和无水钾镁矾的混和物)析出,当液体温度达到128-131℃时,氯化钠和硫酸盐基本析完,液相中除水外含有氯化钾和氯化镁。

③. 在100-120℃温度下将上面蒸发完的浆料进行保温沉降1-24小时,得澄清液和高温盐浆。将澄清液冷却至30-50℃左右时,其中的氯化钾基本上以固体光卤石的形式完全析出,分离即得固体光卤石和光卤石母液。

④. 将③得到的光卤石母液的一部分去①兑卤,另一部分利用空气吹出法吹溴制得溴素,吹溴后的母液进行蒸发制片得卤片。

⑤. 将③得到的光卤石固体用矾母液(后面工序所产生)或矾母液与水的混合物分解,配比为光卤石:矾母液(或矾母液与水的混合物)=1:0.8~1.5(重量比,矾母液与水的重量混合比为1:0.1~10),得氯化钾固相和光卤石分解液液体,氯化钾用于后面的转化制取硫酸钾工序,光卤石分解液回到②去蒸发。

⑥. 将③得到的高温盐浆液过滤,滤液再回到③进行保温沉降,高温盐滤饼与0.3~1.5倍重量的矾母液(后面工序所产生,第一次实验时人工配制)混合搅拌制成浆料,采用物理法如沉降式离心机进行氯化钠和硫酸盐的分离得工业盐和硫酸盐浆料。

⑦. 将硫酸盐浆料和矾洗液(矾洗液是循环液,后面工序所产生第一次实验时采用人工配制)在温度为10-60℃,配比为:硫酸盐浆料:矾洗液=1:0.5-10(体积比)的条件下混合搅拌,进行一段转化。转化时间1-48小时,然后进行固体和液体的分离,固体为粗软钾镁矾,液体为矾母液。矾母液做为循环液供前面工序使用。

⑧. 将粗软钾镁矾与钾母液(钾母液为循环液,后面工序所产生第一次实验时采用人工配制)在温度为10-40℃、配比为:粗软钾镁矾:钾母液=1:0.5~5(重量比)的条件下混合搅拌洗涤,洗涤时间为0.1-48小时。洗涤后进行固体和液体的分离,固体为精软钾镁矾,液体为矾洗液。矾洗液做为循环液供前面工序使用。

⑨. 将精软钾镁矾、氯化钾(一部分是前工序所产的,一部分为外加)和水在温度为20-60℃、配比为:精软钾镁矾:氯化钾:水=1:0.4-0.8:1.4-4.0(重量比)的条件下混合搅拌,进行二段转化。转化时间0.5-48小时,然后进行固体和液体的分离,固体为硫酸钾,液体为钾母液,钾母液做为循环液供前面工序使用。

⑩当用苦卤生产一水硫酸镁等产品时(见附图2),将⑥所得高温盐滤饼与0.1~10倍重量的硫酸盐滤液混合搅拌成浆料,采用物理法如沉降式离心机进行氯化钠和硫酸盐的分离,得工业盐和硫酸盐浆料,硫酸盐浆料经过滤,干燥后成为一水硫酸镁产品,硫酸镁滤液一部分回头蒸发,一部分回头稀释高温盐。

(11)当用苦卤生产七水硫酸镁等产品时(见附图3),将⑥所得高温盐滤饼与0.1~10倍重量的副生卤混合搅拌成浆料,采用物理法如沉降式离心机进行氯化钠和硫酸盐的分离,得工业盐和硫酸盐浆料,硫酸盐浆料经过滤,与水转化成为七水硫酸镁产品,硫酸盐转化液与硫酸盐滤液混合成为副生卤,副生卤一部分回头蒸发,一部分回头稀释高温盐。

下面结合实施例对本发明工艺进一步说明。

实施例1(用苦卤生产硫酸钾、工业盐、溴素、卤片)

实施例的操作步骤见附图4,图中括号内数字为操作中各种物料的重量(单位为克),原料苦卤取自天津市塘沽盐场第一化工厂。

取苦卤2400g和人工配制的光卤石母液480g在常温下混合,搅拌20分钟后进行固液分离,得氯化钠48g,混合卤2832g。

将2832克混合卤与人工配制的960克光卤石分解液混合后在搪瓷盆中加热蒸发,液相温度达128℃时停止加热,掺入已加热至105℃的预先配制的高温盐滤液100克,将搪瓷盆放入温度为110℃的烘箱中进行保温沉降,沉降2小时后取出,迅速将澄清液倾出,得澄清液1787.7g,余下高温盐浆液648.6g。

将澄清液冷却至35℃后进行固液分离,得347.4g光卤石和1439.8g光卤石母液,取光卤石母液959.8g去蒸发制片,得618.6g卤片,留480g光卤石母液待下一循环兑卤用。本实施例中未进行吹溴操作。

往光卤石中加入688g人工配制的矾母液,在20℃下搅拌10分钟,然后分离得49.0g氯化钾和986.4g光卤石分解液。

将高温盐浆液趁热过滤,得高温盐545g,高温盐滤液103.6g,把高温盐与人工配制的190g矾母液混合均匀后,用小型沉降式离心机分离,得氯化钠203.4g,硫酸盐浆料531.6g。

往硫酸盐浆料中加入587g人工配制的矾洗液,在40℃下转化2小时后进行固液分离,得240.6g粗软钾镁矾和878g矾母液。

往粗软钾镁矾中加入596g人工配制的钾母液,在20℃搅拌20分钟,分离得234.6g精软钾镁矾和602g矾洗液。

往精软钾镁矾中加入375.6g80℃水和140.8g氯化钾(其中49.0g为前工序制得),在35℃下搅拌30分钟,分离得150.6g硫酸钾和600.4g钾母液。

本实施例中因没有进行吹溴操作,所以只得到三种产品,即硫酸钾、工业氯化钾和六水氯化镁(卤片),其化学成份见表1。

在利用本工艺进行的实际生产中,进行了吹溴操作,所得溴素产品达工业二级,实施例略。

实施例2(用苦卤制取一水硫酸镁、氯化钾、工业盐、溴素、卤片)

各种操作条件同实施例1,结果见附图5及表2,文字叙述略。

实施例3(用苦卤制取七水硫酸镁、氯化钾、工业盐、溴素、卤片)

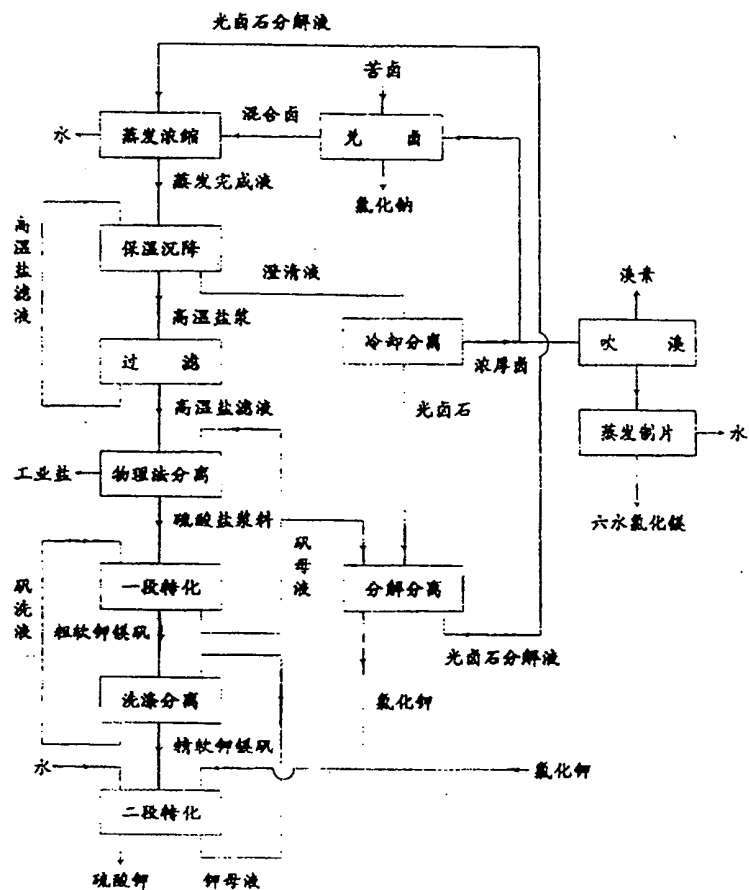
各种操作条件同实施例1,结果见附图6及表3,文字叙述略。

从实施例可以看出,本发明作为一种苦卤综合利用的方法,充分地将在苦卤中的六种离子全部综合利用,制成硫酸钾、工业盐、溴素和卤片四种化工产品或一水硫酸镁(或七水硫酸镁)、氯化钾、工业盐、溴素、卤片五种化工产品。本发明与传统苦卤提取氯化钾工艺相比,钾收率高,蒸发水量少;与国内其它苦卤制取硫酸钾工艺相比各个工序实用性强,可操作性强;整个工艺中不加任何药剂,对产品和环境不产生污染,也无任何“三废”排放。因此,本发明具有明显的社会效益和经济效益,具有重要的推广价值。

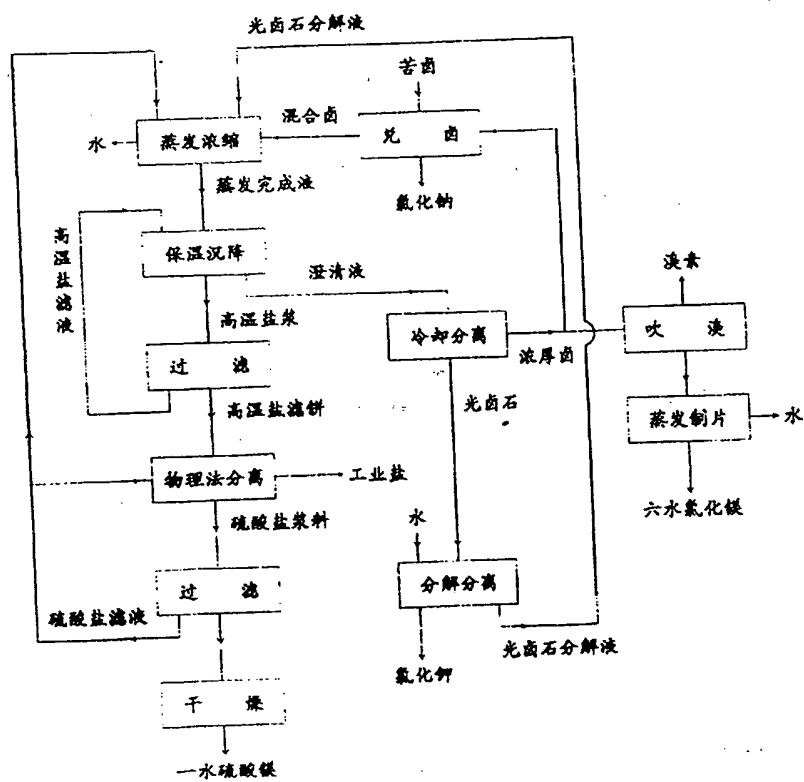
表1 实施例所得产品的化学成份(w.1%)

物料名称		化学成份	KCl	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
实施例1	硫酸钾		1.10			0.65	94.06
	工业氯化钠		0.08	1.07	95.60	0.40	
	六水氯化镁		0.12	46.38	1.24	1.98	
实施例2	一水硫酸镁		0.03	1.20	0.60	79.06	
	氯化钾		90.42	1.25	1.40	0.40	
	工业氯化钠		0.11	0.56	94.20	0.46	
	六水氯化镁		0.13	46.02	0.90	1.47	
实施例3	七水硫酸镁			0.10		48.78	
	氯化钾		90.36	1.17	1.50	0.44	
	工业氯化钠		0.10	0.67	94.80	0.53	
	六水氯化镁		0.11	46.37	0.95	1.52	

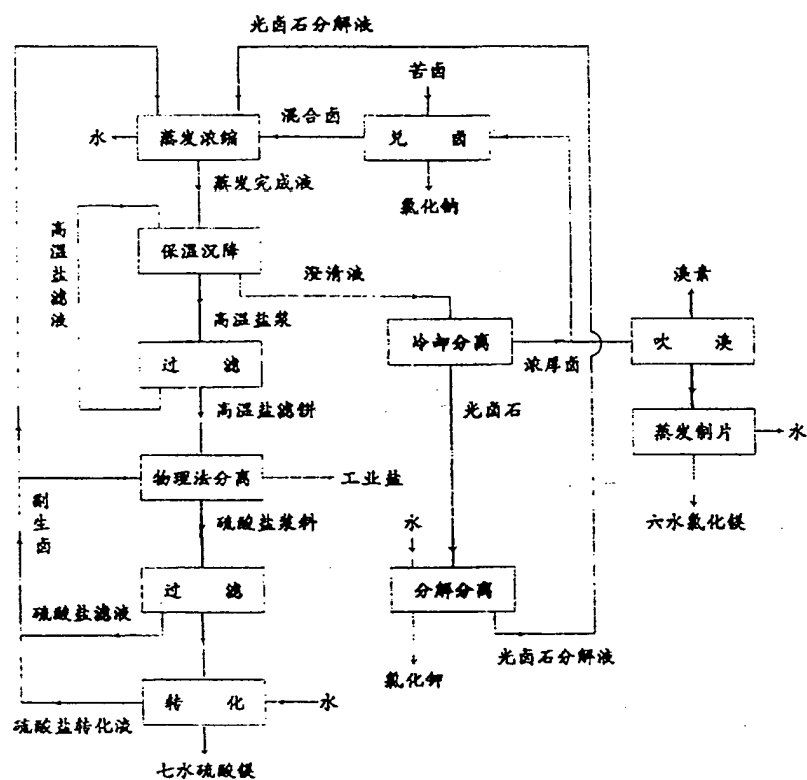
图1 苦卤法制取硫酸钾综合利用新工艺流程图



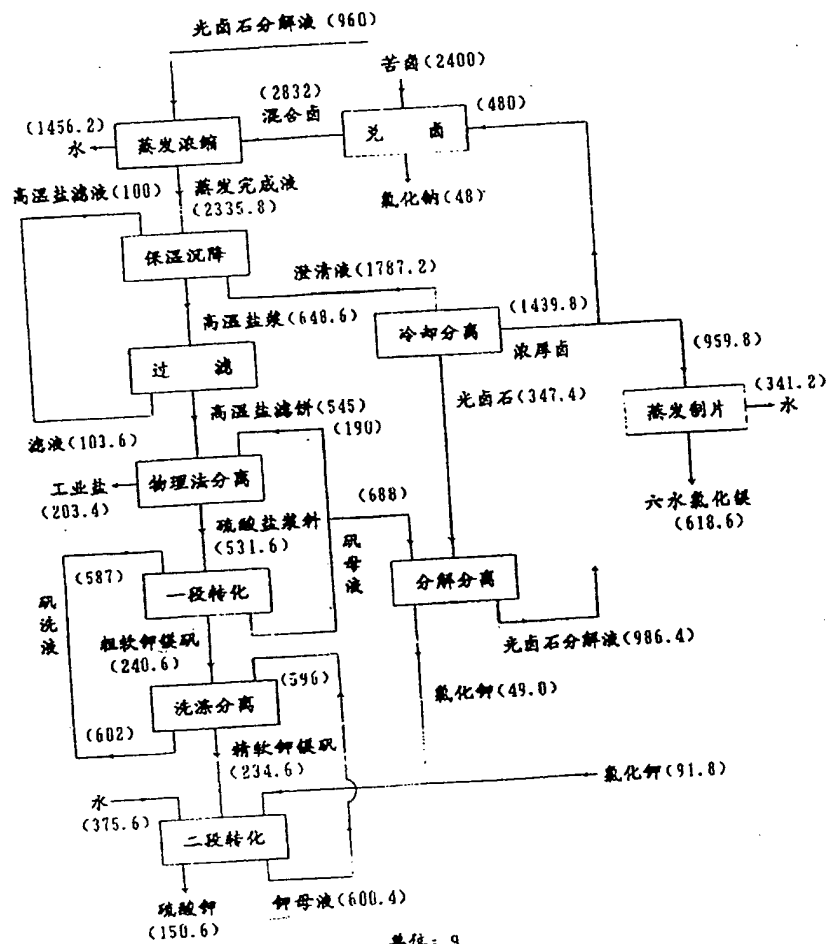
附图2



附图3

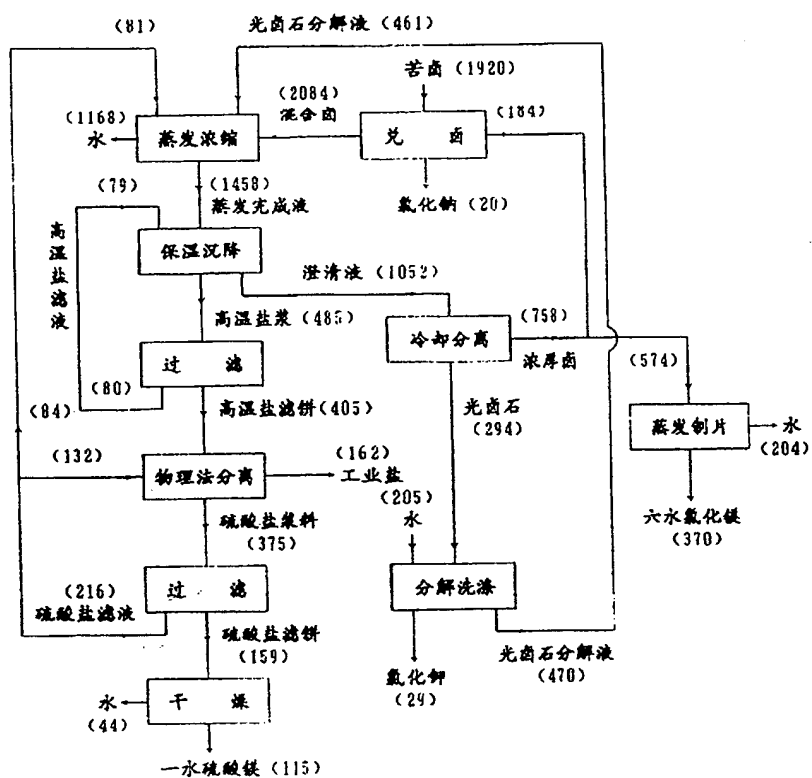


附图4



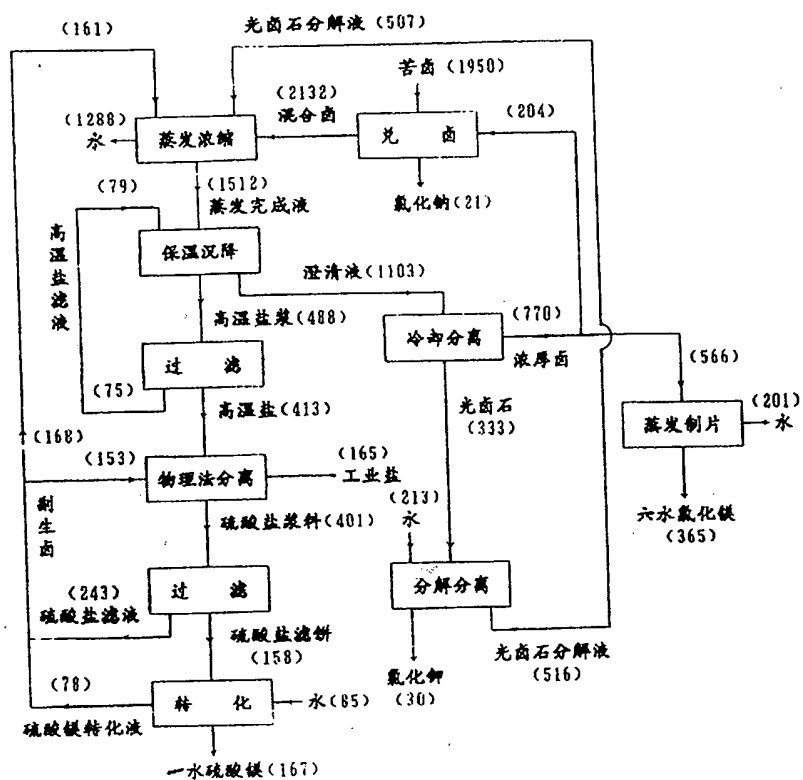
单位: g

附图5



单位: g

附图6



单位: g